

ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOMATERIAIS NANOCOMPÓSITOS GRANULADOS MICROPOROSOS COM UMA MATRIZ DE FOSFATO DE CÁLCIO

N. H.A. Camargo¹, L. F. Pereira², A. N. Maraes³, E. Gemelli⁴

^{1,2,4} Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Programa em Ciência e Engenharia de Materiais – PGCEM; Rua: Paulo Malschitski S/N – Zona Industrial Norte 89.219-710 – Joinville – SC – Brazil

³ Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC Centro de Agroveterinário – CAV, Av. Luiz de Camões, 2090, Bairro Contadineiro – 88.520-000 – Lages SC. Brazil

¹dem2nhac@joinville.udesc.br, ³a2anm@cav.udesc.br, ⁴enori@joinville.udesc.br

Resumo

Os biomateriais nanocompósitos granulados de fosfatos de cálcio são uma nova classe de biomateriais que oferecem microestruturais e nanoestruturas diferenciadas das biocerâmicas convencionais microestruturadas. Este trabalho teve como objetivo a elaboração e caracterização da matriz cerâmica de fosfato de cálcio e três diferentes biomateriais nanocompósitos granulados com 5% em volume das respectivas segundas fases SiO₂; TiO₂ e Al₂O₃-α na matriz fosfato cálcio. Estes foram elaborados em moinho atritor de alta energia com uma razão sólido/liquido de 50%. O pó recuperado do moinho atritor foi preparado na forma de grânulos passando pela malha # 500 mesh e sendo recuperado o material granuloso acumulado na malha # 200 mesh. O material granuloso foi sinterizado a temperatura de 1100°C/2h, fornecendo os biomateriais granulados microporosos. Estes foram caracterizados por diferentes técnicas, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho (FTIR). Os resultados obtidos são animadores e favoráveis a molhabilidade e capilaridade.

Palavras Chave: *Elaboração, Nanocompósitos, Titânio, Sílica, Alumina-alfa*

INTRODUÇÃO

O surgimento da Nanotecnologia proporcionou a inovação de métodos e técnicas de síntese e elaboração de biomateriais micro e nanoestruturados [1,2]. Esta inovação gerou uma nova expectativa tecnológica, industrial, comercial e da qualidade da vida da humanidade [3,4]. A inovação nos processos laboratoriais e industriais de desenvolvimento de biomateriais conduziu a obtenção de novos biomateriais com microestruturas e nanoestruturas microporosas, morfologia de grãos e área superficial de grãos e de microporos diferenciadas. Estas novas características são um diferencial sobre a molhabilidade, a capilaridade destes

biomateriais. Os biomateriais com estas novas características se destacam como biomateriais de substituição e reparação do tecido ósseo, em aplicações odontológicas, ortopédicas e traumatológicas [4].

Dentre os biomateriais de aplicações biomédicas os mais pesquisados são as biocerâmicas a base de fosfatos de cálcio, isto se explica pela semelhança cristalográfica e química destas biocerâmicas com a apatita óssea do esqueleto humano [5,6]. Outro ponto de destaque destas biocerâmicas está associado à biocompatibilidade e a bioatividade destes biomateriais, características favoráveis a aplicação destes em meios biológicos e/ou simulados, com maior probabilidade de sucesso [3,4,7]

A hidroxiapatita e o tricálcio fosfato são composições pesquisadas e desenvolvidas por diferentes laboratórios de pesquisa. Este desenvolvimento está associado às boas características de solubilidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade destas biocerâmicas, que quando aplicados in vivo, oferecem condições de microporosidade e superfícies favoráveis a neoformação óssea e a reparação de defeitos ósseos precocemente [1,4,8].

Os biomateriais nanocompósitos à matriz de fosfatos de cálcio, são uma nova classe de biomateriais, formados por uma segunda fase nanométrica dispersa em posição inter-intragranular na matriz fosfato de cálcio. O desenvolvimento dos nanocompósitos pode seguir duas linhas de raciocínio [4]:

Primeira: Modificar as características da microestrutura, da nanoestrutura, da superfície de grãos e da microporosidade do biomaterial, procurando melhorar a solubilidade, a molhabilidade, a capilaridade, a adesão e proliferação celular na superfície de grãos e de microporos nos nanomateriais.

Segunda: Melhorar as propriedades mecânicas, principalmente minimizar o problema da fratura frágil, assim, procurando aumentar o valor do coeficiente de tenacidade à fratura da matriz cerâmica de fosfato de cálcio, o que nem sempre é possível.

O objetivo deste trabalho se concentrou na elaboração e caracterização de 4 composições de biomateriais, sendo à matriz fosfato de cálcio e três nanocompósitos com 5% em volume da segunda fase de Al_2O_3 - α sol-gel nanocristalina, TiO_2 n e SiO_2 n dispersos na matriz fosfato de cálcio. O pó nanoestruturado de fosfato de cálcio foi sintetizado através do método via úmida [3]. O interesse da adição de pequenas concentrações da segunda fase na matriz fosfato de cálcio teve como interesse, obter melhor dispersão da segunda fase na matriz fosfato de cálcio durante o processo de

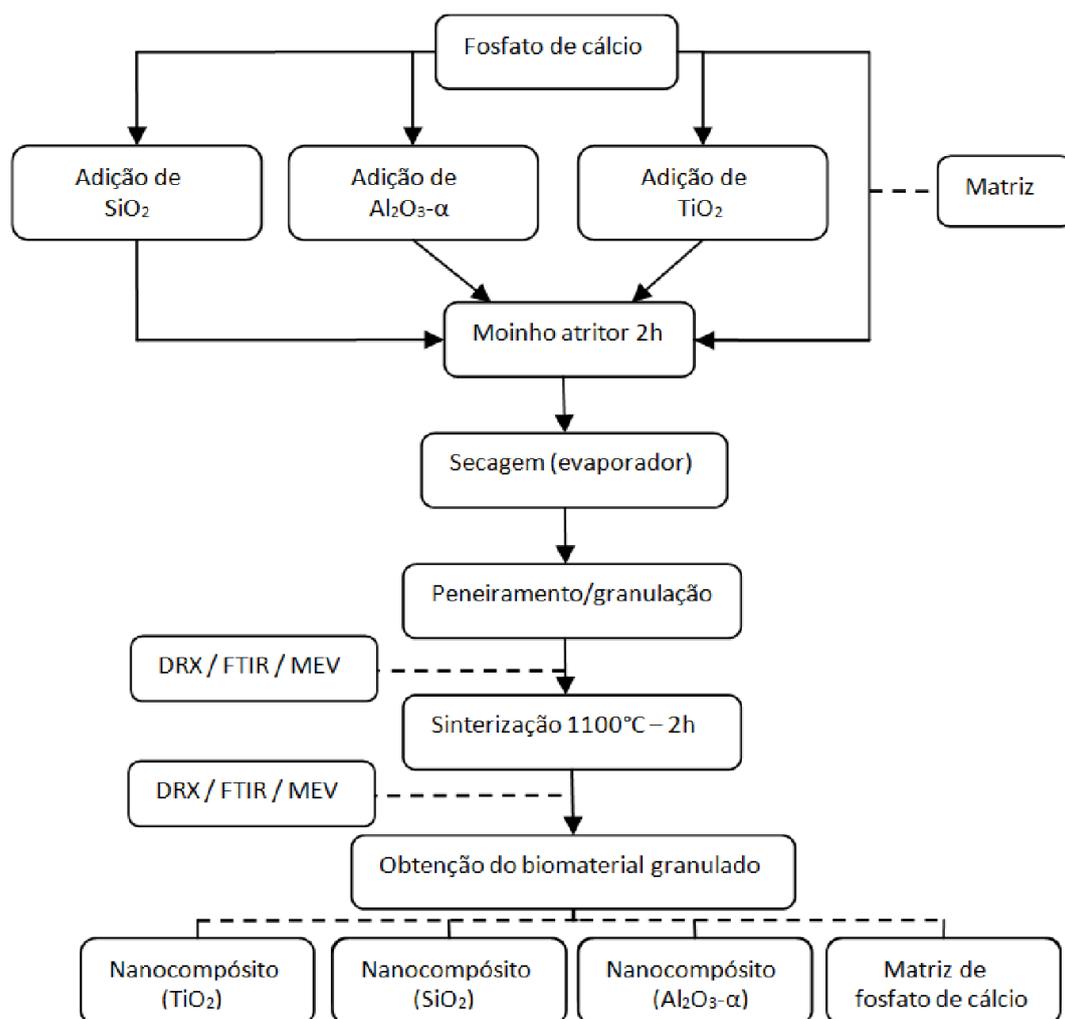
mistura em moinho atritor. Os resultados apresentados estão relacionados ao método de elaboração e caracterização do pó nanoestruturado de fosfato de cálcio e nanocompósitos. Também a elaboração dos biomateriais obtidos da sinterização a 1100°C/2h. Os estudos de caracterização foram realizados utilizando as seguintes técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura para observação da morfologia dos pós nanoestruturados e do biomaterial granulado microporoso. A Difratomia de Raios X para a identificação das fases cristalinas e a espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier, para avaliação das bandas vibracionais dos grupamentos OH⁻ e PO₄³⁻.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Foram elaboradas quatro composições de pós nanoestruturados, sendo uma composição à matriz cerâmica de fosfato de cálcio e três de nanocompósitos com 5%, em volume das respectivas segundas fases Al₂O₃-α sol-gel, SiO₂n e TiO₂n.

A elaboração dos pós nanocompósitos, foi realizada em moinho atritor de alta energia marca NETZSCH, com ajuda de esferas de zircônia com diâmetro de 2,00mm e álcool etílico. Com objetivo de se obter a melhor dispersão da segunda fase nanométrica, na matriz fosfato de cálcio, o processo de mistura das fases foi realizado com uma concentração sólido/líquido de 50%/50% em volume, conforme descrito por [9]. O processo de mistura foi realizado por um período de 2h. A suspensão coloidal recuperada do moinho atritor passou pela secagem em evaporador rotativo, fornecendo os pós nanoestruturados aglomerados. Estes passaram pelo processo de peneiramento nas malhas 500µm e recuperado o que ficou retido na malha 200µm. O material granulado obtido apresentou morfologia com tamanho de grânulos superior a 200 µm e inferior a 500 µm.

A sinterização do material granulado foi realizada dentro da câmara de um forno marca LINDEBRG HIGH THERM, modelo HOCHTEMPERATURÖFEN HT 1700/120. A temperatura de sinterização foi de 1100°C por 2h em atmosfera natural, a taxa de aquecimento foi de 6°C/min. e o resfriamento se realizou de forma natural até a temperatura ambiente 25°C.



A Figura 1 mostra o esquema geral de elaboração dos pós nanoestruturados e obtenção dos biomateriais granulados microporosos.

A caracterização morfológica foi realizada com ajuda de um microscópio eletrônico de varredura, marca ZIESS, modelo DSM 940A. Para caracterização dos pós nanoestruturados e biomateriais granulados microporos utilizou-se o sistema de elétrons secundários (SE).

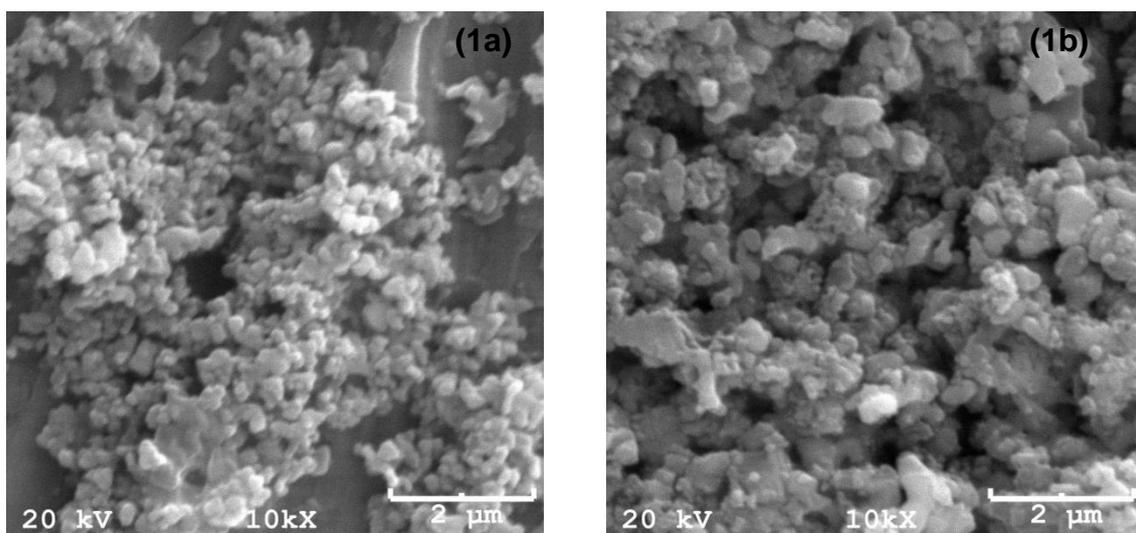
A difratometria de raios X (DRX) serviu de apoio na caracterização cristalográfica dos pós nanoestruturados obtidos do moinho atritor e biomateriais granulados microporosos obtidos da sinterização a temperatura de 1100°C/2h. Este trabalho foi realizado com ajuda de um difratômetro de raios X (DRX) marca SHIMADZU, modelo X-RAY DIFFRACTOMETER LAB X XRD-6000, com anti-catodo tudo de cobre. Para obtenção dos difratogramas de raios X, utilizou-se uma tensão de 40 kv e intensidade de corrente de 30mA, sendo o intervalo angular de varredura

de 15° a 65°, com velocidade de deslocamento do goniômetro de 2°/min. em função de 2 θ .

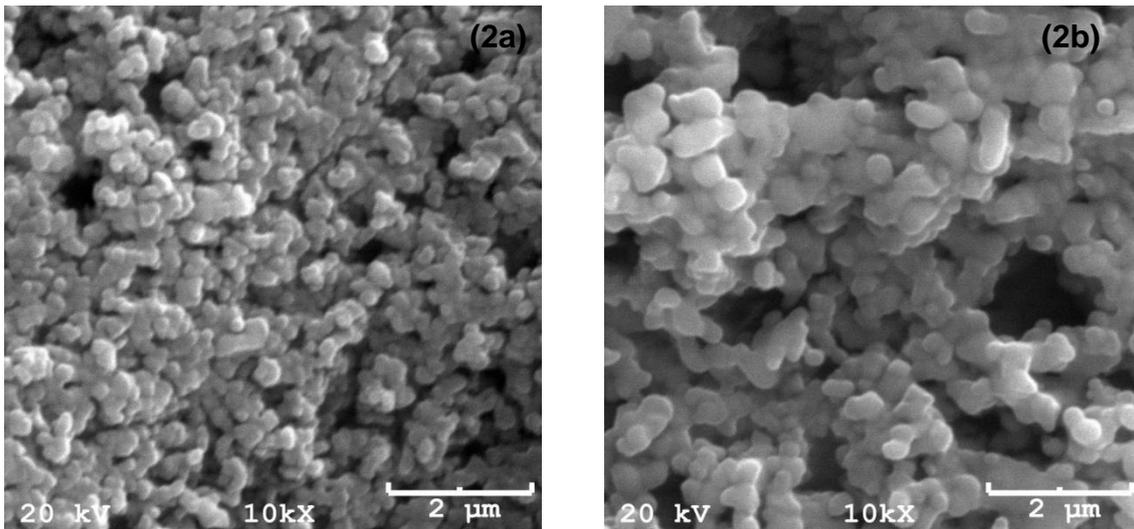
A técnica de espectroscopia do infravermelho por Transformada de Fourier auxiliou nos estudos de caracterização, sobre os pós nanoestruturados recuperados do moinho atritor. Este método consiste na identificação dos modos vibracionais dos grupamentos OH⁻ e PO₄³⁻. As análises foram realizadas dentro do intervalo de comprimento de onda de 4000 a 500cm⁻¹ com precisão de 4,00cm⁻¹.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os estudos de caracterização morfológica foram realizados através técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o sistema de elétrons secundários (SE). Constatou-se nas micrografias obtidas sobre o pó nanoestruturado de fosfato de cálcio (matriz) e para os nanocompósitos, uma morfologia formada por finas partículas nanométricas aglomeradas, com tamanhos inferiores <100nm. As nanopartículas se apresentaram com formas esféricas e equiaxiais, conforme pode ser observado nas figuras 1a, 1b, 2a e 2b, caso já constatado por outros autores [1,10,11]. Outra observação foi à modificação superficial da morfologia das nanopartículas, conforme ilustrado nas figuras 1a, 1b, 2a e 2b. Esta modificação da superficial das nanopartículas, está associada ao processo em moinho atritor por 2 horas, caso já observado por outros autores que utilizaram este método na elaboração de pós cerâmicos [1,4,12].

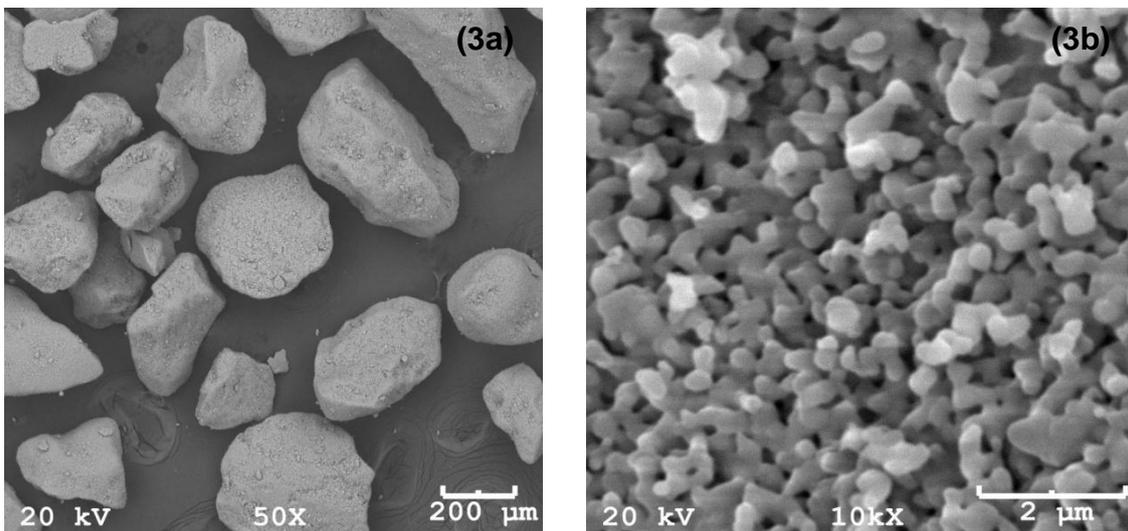


Figuras (1a). Micrografias obtida sobre o pó nanoestruturado de fosfato de cálcio (Matriz) recuperado do moinho atritor e **(1b).** do pó nanocompósito com Al₂O₃- α .



Figuras (2a). Micrografias obtidas sobre o pó nanocompósito com SiO₂ do moinho atritor e **(2b).** do pó nanocompósito com TiO₂.

Os estudos de caracterização morfológica e microestrutural foram realizados sobre as diferentes composições de biomateriais granulados microporosos. Os resultados mostraram para todas as composições de biomateriais uma variada morfologia e forma dos grânulos, conforme pode ser observado nas figuras 3a, 4a, 5a e 6a. Outra observação foi à microestrutura microporosa formada por finos grãos, conforme ilustrado pelas figuras 3b, 4b, 5b e 6b.

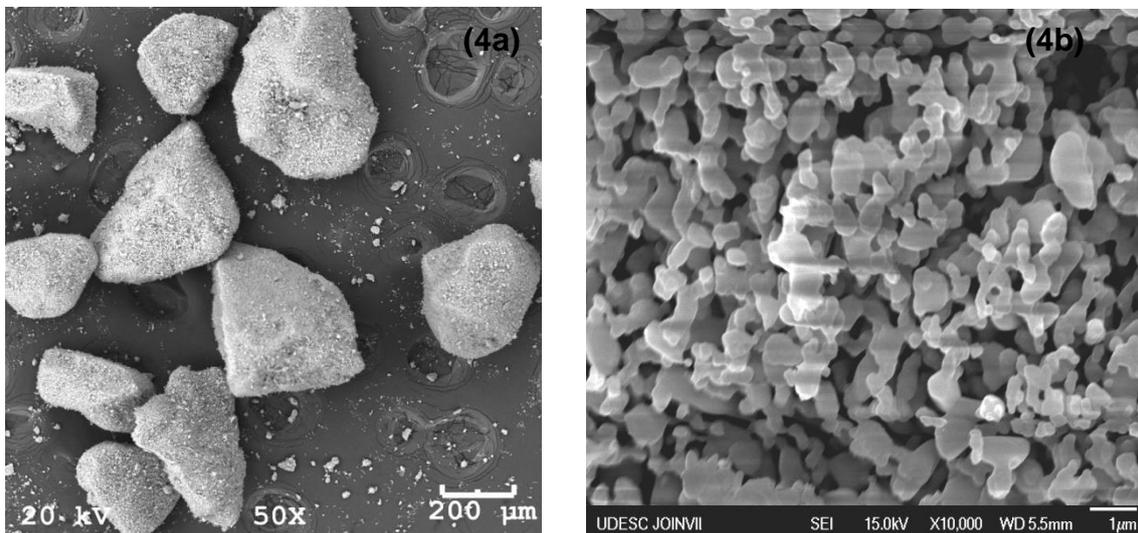


Figuras (3a). Morfologia do biomaterial granulado e **(3b).** Microestrutura microporosa de fosfato de cálcio (Matriz)

Esta microestrutura microporosa interconectada oferece melhores condições de área superficial de grãos e de microporos, isto permite melhor molhabilidade,

capilaridade, o que pode também favorecer a proliferação e adesão celular na superfície de grãos e de microporos, bem como, para o interior da microporosidade do biomaterial microporoso.

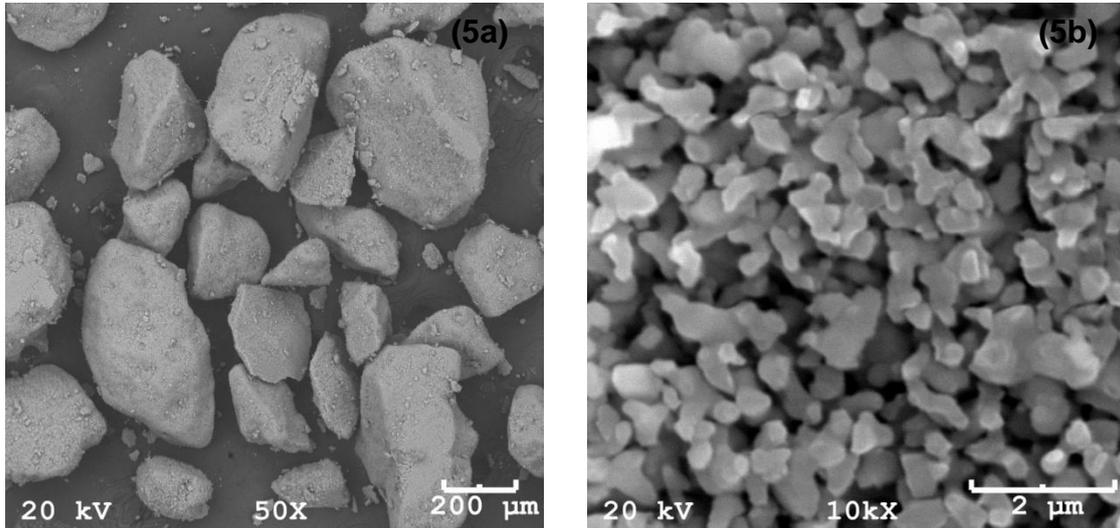
Observando as micrografias obtidas da microestrutura dos biomateriais granulados, constata-se claramente que estas são formadas por uma microestrutura microporosa interconectada favorável a molhabilidade e a capilaridade. Observa-se também finos grãos, para a matriz fosfato de cálcio (Figura 3b) e para os nanocompósitos com Al_2O_3 e SiO_2 em suas composições (Figuras 4b e 5b). Já para o biomaterial nanocompósito com TiO_2 em sua composição, constata-se uma maior coalescência de grãos chegando a $2\mu\text{m}$, enquanto que para os outros biomateriais o tamanho de grãos ficou inferior $1\mu\text{m}$.



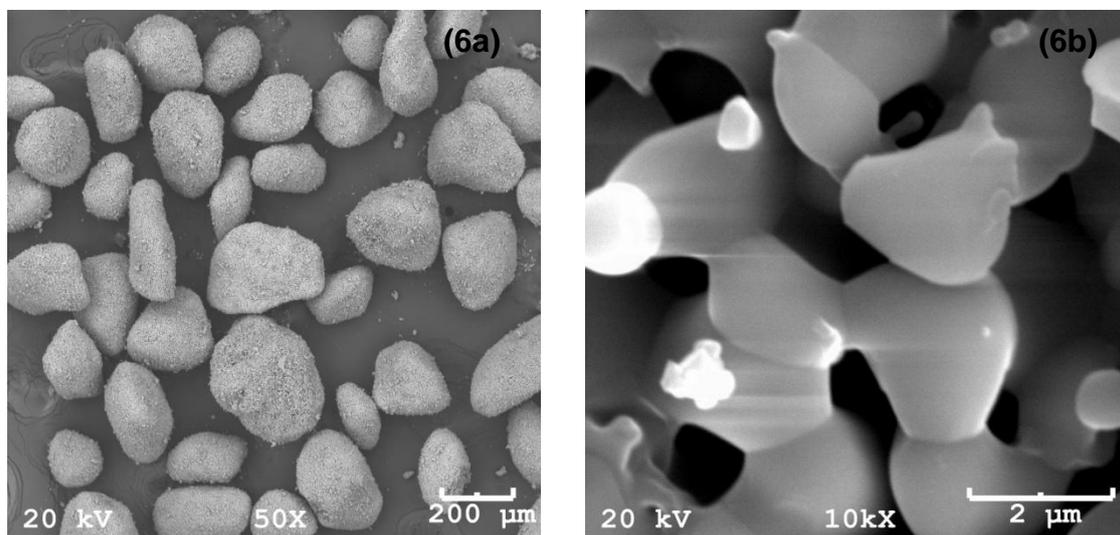
Figuras (4a). Morfologia do biomaterial granulado nanocompósito com $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ e **(4b).** Microestrutura microporosa do nanocompósito com $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$

O difratograma de raios X obtido sobre o pó de fosfato de cálcio (matriz) recuperado do atritor revelou em seu espectrograma picos representativos da fase de hidroxiapatita na composição $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, com plano principal de difração [211] e sistema estrutural cristalino hexagonal. Também se constatou picos de menor intensidade da fase tricálcio fosfato- β , com plano principal de difração [021] conforme ilustrado pela figura 7. Para os pós nanocompósitos obtidos do moinho atritor, constatou-se nos difratogramas de raios X, a presença da fase hidroxiapatita e tricálcio fosfato- β somente para a composição com 5% de SiO_2 . Para os pós nanocompósitos com $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ e TiO_2 observou-se nos espectrogramas a presença

da fase TCP- β , conforme mostrado pela figura 7. Outra observação foi para o pó nanocompósito com TiO_2 a presença de picos de baixa intensidade da fase óxido de titânio anatase. Para os outros pós nanocompósitos não se constatou a presença de picos da segunda fase, isto pode ser explicado pela incorporação de uma pequena quantidade (5% em volume) da segunda fase na matriz fosfato de cálcio.



Figuras (5a). Morfologia do biomaterial granulado nanocompósito com SiO_2 e **(5b).** Microestrutura microporosa do nanocompósito com SiO_2



Figuras (6a). Morfologia do biomaterial granulado nanocompósito com TiO_2 e **(6b).** Microestrutura microporosa do nanocompósito com TiO_2

A técnica de infravermelho foi utilizada para complementação dos estudos de caracterização dos pós nanoestruturados obtidos do moinho atritor. A figura 8a apresenta o espectrograma obtido sobre o pó de fosfato de cálcio (Matriz). Observa-se no espectrograma a existência de três bandas vibracionais típicas da ligação O-

H, sendo uma banda vibracional em torno de 3500 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} e a outra em aproximadamente 630 cm^{-1} .

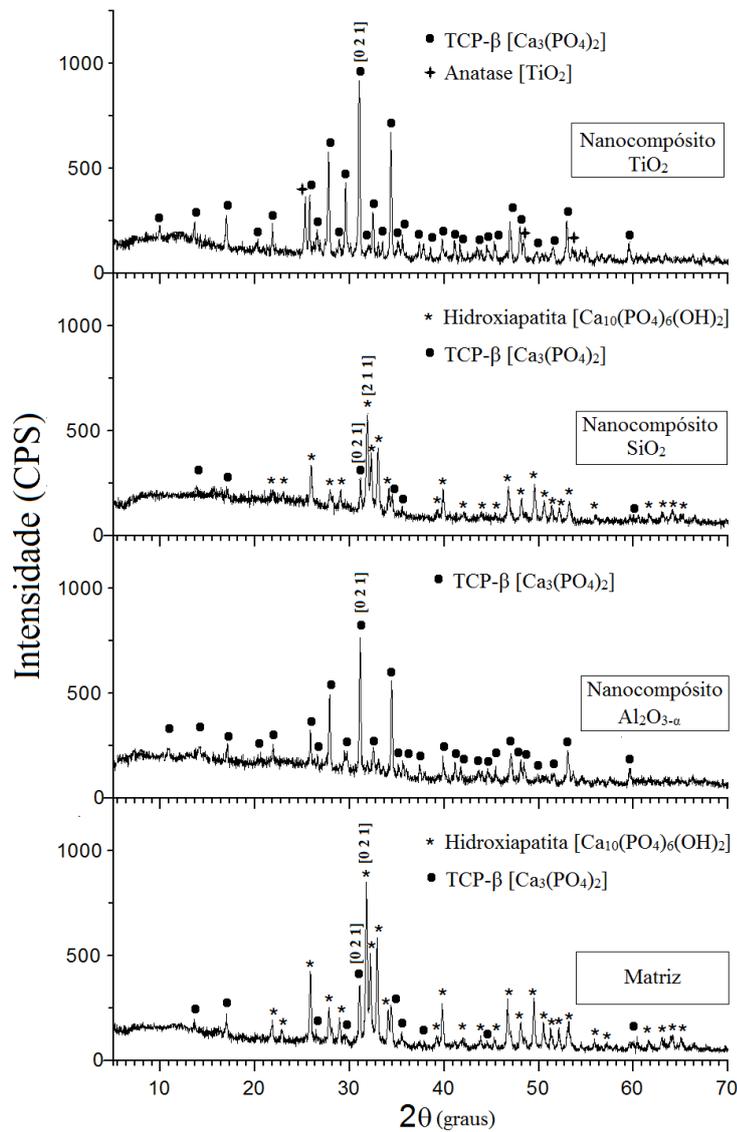


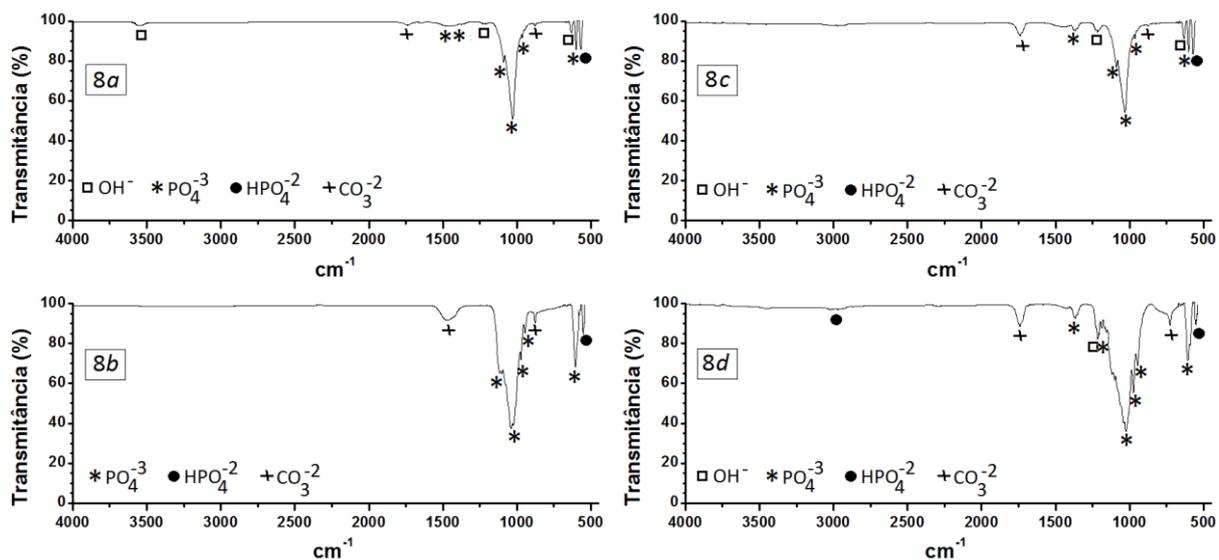
Figura 7. Difratomogramas de raios x obtidos sobre os pós nanoestruturados recuperados do moinho atritor

Para o grupamento PO_4^{3-} observa-se uma banda vibracional de absorção bastante aguda em torno 1029 cm^{-1} e outras duas menos intensas em aproximadamente 1090 cm^{-1} e 960 cm^{-1} (Fig. 8a). Dois picos de baixa intensidade do grupamento PO_4^{3-} são possíveis de serem observados na figura 8a, ambos aparecem em seqüência na faixa entre 1500 à 1400 cm^{-1} . Tais resultados já foram observados por [13].

Verificou-se para os nanocompósitos com $\text{Al}_2\text{O}_{3-\alpha}$, SiO_2 e TiO_2 , respectivamente, nas figuras 8b, 8c e 8d, as bandas vibracionais representativas do

grupamento PO_4^{-3} , para todas as composições conforme mostrado pela banda de maior intensidade encontrada no intervalo entre $1025,6 \text{ cm}^{-1}$ e $1039,4 \text{ cm}^{-1}$. Outra banda vibracional do grupamento PO_4^{-3} observada foi para o comprimento de onda nos intervalos entre 600 cm^{-1} e 605 cm^{-1} e entre 945 cm^{-1} e 1189 cm^{-1} . As bandas vibracionais do grupamento referente à ligação HPO_4^{-2} são encontradas em todas as composições (Figs. 8a, 8b, 8c e 8d) no intervalo entre 561 cm^{-1} e 575 cm^{-1} . Para o nanocompósito com TiO_2 (Fig. 8d) evidenciou outro pico decorrente do grupamento HPO_4^{-2} em 2970 cm^{-1} .

Para o grupamento OH^- são encontradas as bandas nos intervalos: entre 1215 cm^{-1} e 1217 cm^{-1} , para o pós nanocompósitos com SiO_2 e TiO_2 (Figs. 8c e 8d), e entre 630 cm^{-1} e 640 cm^{-1} , para o nanocompósito com SiO_2 . Os espectrogramas revelaram ainda para todas as composições (Figs. 8a, 8b, 8c e 8d) a presença do grupamento CO_3^{-2} no intervalo entre 726 cm^{-1} e 876 cm^{-1} e, entre 1700 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} , para os nanocompósitos com SiO_2 e TiO_2 . No nanocompósito com $\text{Al}_2\text{O}_{3-\alpha}$ houve a ocorrência de outra banda pertencente ao grupamento CO_3^{-2} no intervalo entre 1455 cm^{-1} e 1470 cm^{-1} . Observou-se também à ocorrência de sobreposições das bandas de grupamentos PO_4^{-3} com as bandas vibracionais de Ti-O, Al-O e Si-O existentes das respectivas segundas fases, isto dificultou a nítida identificação das bandas vibracionais dos grupamentos Ti-O, Al-O e Si-O, que poderiam aparecer nos espectrogramas como já observado por outros autores nos casos dos grupamentos Ti-O, Al-O e Si-O que sobrepueram com o grupamento PO_4^{-3} [11,14].



Figuras (8a). Espectrogramas obtidos sobre os pó matriz fosfato de cálcio, **(8b).** Nanocompósito/ $\text{Al}_2\text{O}_{3-\alpha}$, **(8c).** Nanocompósito/ SiO_2 , **(8d).** Nanocompósito/ TiO_2 .

4. CONCLUSÃO

Os estudos de caracterização morfológica revelaram em suas micrografias, as nanopartículas aglomeradas com tamanhos inferiores <100nm. Os biomateriais granulados apresentaram microestruturas microporosas interconectadas, formada por finos grãos. Constatou-se para o biomaterial nanocompósito com TiO₂ uma maior coalescência de grãos se comparado aos outros biomateriais.

Os resultados das análises por difratometria de raios-x revelaram para o nanocompósito com 5% de SiO₂ e para a matriz fosfato de cálcio, observou-se a presença das fases TCP-β e hidroxiapatita (HA). Para os nanocompósitos com Al₂O₃-α e TiO₂ houve a formação de uma fase única de TCP-β, com a presença de picos de baixa intensidade da fase óxido de titânio anatase para o nanocompósito com TiO₂.

Com relação as análises por infravermelho apresentaram nos espectrogramas as bandas vibracionais dos grupamentos PO₄⁻³, HPO₄⁻², OH⁻, em relação as segundas fases utilizadas, não foi possível identificar as respectivas bandas devido haver a sobre posição com os grupamentos PO₄.

5. REFERÊNCIAS

- [1] Nelson H. A. Camargo, Sarah A. de Lima, Enori Gemelli; Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite/TiO₂n Nanocomposites for Bone Tissue Regeneration, American Journal of Biomedical Engineering, 2012, p. 41-47.
- [2] Silva, R.F. *Estudo de Caracterização de Pós Nanoestruturados de Fosfato de Cálcio e Nanocompósitos Fosfato de Cálcio/SiO₂n para Aplicações Biomédicas*. Dissertação de Mestrado, UDESC, Joinville, 2007.
- [3] Luis Fernando Pereira, *Elaboração e caracterização de Biomateriais Nanocompósitos granulados*, Trabalho de conclusão de curso, de Engenharia Mecânica do Centro de Ciências Tecnológicas, p.57, 2013
- [4] Pricyla Corrêa, *Síntese e Caracterização de Nanocompósitos HA/Al₂O₃-a Sol-Gel Para Aplicações na Reconstrução óssea*. Dissertação de Mestrado, UDESC, Joinville, p. 134, 2013.
- [5] Sergey V. Dorozhkin, Biphasic, triphasic and multiphasic calcium phosphates. Acta Biomaterialia, vol. 8, p. 963-977, 2012
- [6] **Gisele M. L. Dalmônico.** *Síntese e Caracterização de Fosfato de Cálcio e Hidroxiapatita: Elaboração de Composições Bifásicas Ha/TCP-β para Aplicações Biomédicas*, Dissertação de Mestrado, UDESC, Joinville, p. 99, 2011.
- [7] Daiara Floriano da Silva, *Síntese e Caracterização de Biomateriais de Fosfatos de Cálcio a partir de Conchas Calcárias Fossilizadas*, Dissertação de Mestrado, UDESC, Joinville, p.124, 2012.
- [8] Nelson Levandowski JR. *Biocerâmicas nanoestruturadas para aumento ósseo guiado: um estudo comparativo in vivo*. Dissertação de mestrado. Universidade de Santo Amaro, p. 108, 2009.

- [9] Delima, S.A.; Camargo, N.H.A. ; Souza, J.C.P. ; Gemelli, E. *Synthesis and Characterization of Nanocomposites Powders Calcium Phosphate/Titanium Oxide for Biomedical Applications*. Seventh International Latin American Conference on powder Technology, 2009, Atibaia. v. 1. p. 913-918, 2009.
- [10] Julio César Petto de Souza, *Estudo e Caracterização de Pós Nanoestruturados de Fosfatos de Cálcio e Nanocompósitos de Fosfatos de Cálcio/Al₂O₃- α Sol-Gel para Aplicações Biomédicas*, Dissertação de Mestrado, UDESC, Joinville, p. 2009.
- [11] Rodrigo Brandão Medeiros dos Santos, *Síntese e Caracterização de Pós Nanoestruturados de Fosfatos de Cálcio e Nanocompósitos Hidroxiapatita/Silica-Gel*, Dissertação de Mestrado, UDESC, Joinville, p.89, 2009.
- [12] Gbureck, U., Grolmsa, O., Barraletb, J.E., Groverb, L.M., Thull, R. *Mechanical activation and cement formation of β -tricalcium phosphate*, *Biomaterials*, v. 24, p. 4123-4131, 2003.
- [13] Muralithran, G., Ramesh, S. *The effects of sintering temperature on the properties of hydroxyapatite*. *Ceramics International*, v. 26, p. 221-230, 2000.
- [14] Nelson Levandowski JR. *Caracterização de Biomateriais Nanoestruturados e Avaliação do Comportamento da Neoformação óssea In Vivo*. Qualificação de Doutorado UDESC, Joinville, p.58, 2011.

ELABORATION AND CHARACTERIZATION OF BIOMATERIALS NANOCOMPOSITES GRANULES MICROPOROUS WITH A MATRIX OF CALCIUM PHOSPHATE

ABSTRACT

Granular nanocomposites calcium phosphate biomaterials are a new class of biomaterials which provide different microstructure and nanostructure compared the conventional microstructured bioceramics. The aim of this study was the preparation and characterization of ceramic matrix of calcium phosphate granules and three different biomaterials nanocomposites with 5 % by volume of the respective second phases SiO₂, TiO₂ and Al₂O₃- α in calcium phosphate matrix. These were produced in high energy attrition mill with a solid / liquid ratio of 50 %. The recovered powder was prepared by attrition mill in the form of granules passing through the # 500 mesh and being recovered in the granular material accumulated in the # 200 mesh. The granulated material was sintered at a temperature of 1100°C/2h, providing the microporous granular biomaterials. These were characterized by different techniques, scanning electron microscopy (SEM) , X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR) . The results are encouraging and favorable wettability and capillarity.

Keywords: *Elaboration, Nanocomposites, Titanium, Silica, Alpha-alumina*